

SEALING MATERIAL

Patent number: JP2002047479
Publication date: 2002-02-12
Inventor: KAWAHIGASHI MASAKI; KEIJO NOBUO; KOBIKI KAZUHIKO; KAWASHIMA SEIGO; FUKUSHIMA YASUFUMI; TSUJIMOTO JUNICHI
Applicant: MITSUBISHI CABLE IND LTD
Classification:
- **international:** B32B9/00; C08J7/06; C09K3/10; C23C16/27; F16J15/10; B32B9/00; C08J7/00; C09K3/10; C23C16/26; F16J15/10; (IPC1-7): C23C16/27; C09K3/10; B32B9/00; C08J7/06; F16J15/10; C08L27/18
- **europen:**
Application number: JP20000231194 20000731
Priority number(s): JP20000231194 20000731

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002047479

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing material that sustains an excellent sealing capability even when used in the presence of various chemicals. **SOLUTION:** This sealing material is based mainly on a fluororubber having tetrafluoroethylene units, and a diamond-like carbon film is provided on the rubber substrate surface. The fluororubber having tetrafluoroethylene units should preferably be a fluororubber crosslinked by an organic peroxide, and the Shore A hardness of the rubber substrate should preferably be 40-100.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47479

(P2002-47479A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	M 3 J 0 4 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	Q 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/06	CEW	C 0 8 J 7/06	R 4 F 1 0 0
		CEWZ	A 4 H 0 1 7
			C E W Z 4 K 0 3 0
		審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)	最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2000-231194 (P2000-231194)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 川東 正記

和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

(72) 発明者 鹿上 伸雄

和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 シール材

(57) 【要約】

【課題】 種々の薬品が存在する環境下で使用されても、良好なシール性が持続されるシール材を提供する。

【解決手段】 四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体とするゴム基材の表面にダイヤモンド状炭素膜を設ける。四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムは有機過酸化物で架橋されたものが好ましく、また、ゴム基材のショアーA硬度は40~100が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体とするゴム基材の表面にダイヤモンド状炭素膜を設けてなるシール材。

【請求項2】 四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムが有機過酸化物で架橋されたものである請求項1記載のシール材。

【請求項3】 ゴム基材のショアーA硬度が40～100である請求項1または2記載のシール材。

【請求項4】 ゴム基材が充填剤を1～60重量%含有するものである請求項1～3のいずれかに記載のシール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシール材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴムを成形してなるシール材（以下、ゴムシール材ともいう）は、産業機械、自動車、航空機、半導体製造装置等の各種機械（装置）における要素（部品）間のシール性が要求される箇所に装着して使用されている。

【0003】 ゴムシール材はゴムが有する柔軟性と弾性とによって細かい空間を閉止し得るものであるが、一般にその適用箇所が可動部であるか固定部であるかによって、パッキン、ガスケットと呼ばれたり、また、その形状からOリング、Dリング、Uパッキン、Vパッキン等と呼ばれる。

【0004】 ところで、ゴムシール材は薬品に曝された箇所に装着された場合に、ゴムが劣化して、シール材の伸縮性及び強度の低下を起こし、目的のシール性が得られなくなるという問題がある。フッ素ゴムは他のゴムに比べて耐薬品性に優れるため、従来、耐薬品性が要求されるゴムシール材には、フッ素ゴムを成形して得られたシール材が使用してきた。

【0005】 しかしながら、本発明者らがフッ素ゴムを成形したシール材の耐薬品性（シール性）についてよく研究したところ、酸類（例えば、硫酸、塩酸等）や炭化水素（例えば、トルエン、キシレン等）等に対しては、シール性が大きく低下することはないが、例えば、有機酸、ケトン、エステル、アミン等の存在する環境下で使用した場合には、これらの薬品に対して十分な耐性を示さず、シール性が大きく低下する結果となった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑み、種々の薬品が存在する環境下で使用されても、良好なシール性が持続されるシール材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究した結果、四フッ化エチレンの

単位を有するフッ素ゴムがダイヤモンド状炭素膜（DLC膜：Diamond-Like Carbon Film）と強固に密着し得ることを知見し、四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体としてゴム基材を構成し、これの表面にダイヤモンド状炭素膜を設けることで、ダイヤモンド状炭素膜の優れた耐薬品性がシール材に付与され、良好なシール性が長期間持続され得ることを見出した。すなわち、本発明の特徴は以下の通りである。

【0008】 (1) 四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体とするゴム基材の表面にダイヤモンド状炭素膜を設けてなるシール材。

(2) 四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムが有機過酸化物で架橋されたものである上記(1)記載のシール材。

(3) ゴム基材のショアーA硬度が40～100である上記(1)または(2)記載のシール材。

(4) ゴム基材が充填剤を1～60重量%含有するものである上記(1)～(3)のいずれかに記載のシール材。

【0009】 上記「ダイヤモンド状炭素膜（DLC膜：Diamond-Like Carbon Film）」とは、アモルファス構造を有し、結晶粒界をもたない炭素膜であって、潤滑性を有する高硬度の膜として知られており、従来、一般に、金属面や半導体面に設けて使用してきた膜である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明のシール材は、四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体とするゴム基材の表面にダイヤモンド状炭素膜を設けたものである。

【0011】 ダイヤモンド状炭素膜（DLC膜）は、耐薬品性に優れ、しかも、耐薬品透過性にも優れており、種々の薬品に曝されても、それ自体の性状は変化せず、しかも、薬品を透過させにくい。すなわち、有機酸、ケトン、エステル、アミン等の薬品に対して概ね十分な耐薬品性および耐薬品透過性を示し、これらの薬品のゴム基材への接触を抑制し得る。

【0012】 ここで、有機酸としては、例えば、酢酸、ギ酸等が挙げられ、ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、エステルとしては、例えば、リン酸エステル等が挙げられ、アミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、アンモニア等が挙げられる。

【0013】 ゴム基材が四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムを主体として構成されていることにより、ダイヤモンド状炭素膜がゴム基材に良好に密着する。特に、薬品がダイヤモンド状炭素膜を透過してゴム基材との界面に達するような好ましくない状態になった場合にも、十分な密着性が維持される。よって、ゴムシール材は広範な種類の薬品に対して、十分な耐性を示し、良

好なシール性を持続する。

【0014】四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-バーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、バーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体等が好ましく、これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。かかる四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴム中の四フッ化エチレン(の単位)の割合は、1~80モル%程度が好ましく、特に好ましくは10~50モル%程度である。

【0015】ゴム基材は当該四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムで構成しても、また、当該四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムに、他のゴムを混合した混合ゴムで構成してもよいが、混合ゴムの様様の場合、他のゴムの使用量は四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴム100重量部当たり1~80重量部程度である。他のゴムとしては、メチルトリフルオロシリコーンゴム、HNBR(水素添加ニトリルゴム)、NBR(ニトリルゴム)、EPDM(エチレン-プロピレンジエンゴム)、EPM(エチレン-プロピレンゴム)、シリコーンゴム、アクリルゴム等が挙げられる。

【0016】四フッ化エチレンの単位を有するフッ素ゴムは、有機過酸化物(バーオキサイド)で架橋した架橋ゴムであることが好ましく、かかる架橋ゴムであると、ゴム基材の薬品(溶剤)に対する膨潤度が極めて小さくなり、ゴム基材の寸法安定性がより良好となって、ダイヤモンド状炭素膜とゴム基材との密着性が一層良好となり、良好なシール性がさらに一層持続される。有機過酸化物(バーオキサイド)としては、ベンゾイルバーオキサイド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)バーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシピバレート、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシソブチレート、ジクミルバーオキサイド、1,3-ビス(t-ブチルバーオキシソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)-ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジt-ブチルバーオキサイド等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。これらは未架橋ゴム100重量部当たり通常0.1~10重量部程度、好ましくは0.5~2重量部程度使用される。

【0017】本発明のゴムシール材は、ダイヤモンド状炭素膜が有する潤滑性によって、シール材の相手部材(金属)への膠着、及び、相手部材が可動部材である場合のシール材の磨耗が抑制されるという効果も得られ

る。

【0018】ダイヤモンド状炭素膜のゴム基材表面への形成は公知の方法で行うことができる。例えば、特開平10-53870号公報に記載された方法、すなわち、プラズマCVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等で形成される。炭素膜形成のための原料ガスとしては、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブタン(C_4H_{10})、アセチレン(C_2H_2)、ベンゼン(C_6H_6)、四フッ化炭素(CF_4)、六フッ化二炭素(C_2F_6)などの炭素化合物ガス等が使用され、また炭素膜形成の際に用いるキャリアガスとしては、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、キセノン(Xe)、ヘリウム(He)などの不活性ガスや水素ガス、あるいはそれらの混合物等が使用される。なお、炭素膜形成の前に、ゴム基材の表面に紫外線および/または電子線を照射する前処理を行う、さらに、かかる前処理の工程とダイヤモンド状炭素膜の形成工程との間でゴム基材の表面をフッ素含有ガスおよび/または水素含有ガスのプラズマによるプラズマ処理を施してもよい。

【0019】本発明のシール材において、ダイヤモンド状炭素膜の厚みは、一般に平均厚みが0.1~10 μm 程度、好ましくは0.1~5 μm 程度である。10 μm より大きいとシール材が変形しにくくなって、シール性が低下する傾向を示し、0.1 μm より小さいと、十分に薬品を遮断できなくなる虞がある。尚、ダイヤモンド状炭素膜の平均厚みは、例えば、電子顕微鏡で断面を観察することにより測定される。また、ゴム基材の表面粗さは0.001~10 $\mu\text{m Ra}$ の範囲にあるのが好ましく、特に好ましくは0.01~5 $\mu\text{m Ra}$ 、とりわけ好ましくは0.1~1 $\mu\text{m Ra}$ である。これは、ゴム基材の表面粗さが0.001~10 $\mu\text{m Ra}$ の範囲であれば、ダイヤモンド状炭素膜を上記の厚みに形成することで、ゴム基材の表面粗さが略そのまま、シール材の表面粗さとなって発現することとなり、その結果として、シール性が向上するためである。表面粗さが0.001 $\mu\text{m Ra}$ より小さいゴム基材は作製が困難であり、また、ゴム基材の表面粗さが10 $\mu\text{m Ra}$ より大きくなると、ゴム基材へのダイヤモンド状炭素膜の密着性が低下したり、シール材の表面のシールする相手部材への密着性が低下する傾向を示す。上記ゴム基材の表面粗さは、キーイング社製、表面形状測定顕微鏡(型式VK-8500)を用いて、ゴム基材の表面に赤外光を照射し、反射光を分析することにより測定した値である。

【0020】本発明のシール材において、より良好なシール性を得るためにゴム基材の硬度も重要であり、ゴム基材はショア-A硬度が40~100の範囲にあるものが好ましく、ショア-A硬度が70~90の範囲にあるものが特に好ましい。ショア-A硬度が40~100の範囲内にあれば、シール材の変形性が良好で、より良好なシール性が得られる。ここで、ショア-A硬度はJ

IS K 6253に規定の方法で測定した値である。ゴム基材の硬度はゴムの分子量や架橋度、ゴムに配合する充填剤の種類や量等によって調整される。

【0021】通常、ゴムシール材にはゴム硬度の調整等を目的に充填剤を配合することが多いが、本発明のシール材においても、必要に応じて、ゴム基材の硬度の調整を目的に充填剤を配合することができる。充填剤としては、カーボンブラック；シリカ、酸化チタン、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、珪藻土、アルミナ、酸化カルシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類等の酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の水酸化物；塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸アルミニウム（クレー、カリオナイト、パイロフィライト）、ケイ酸マグネシウム（タルク）、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノライト）、クレー、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土およびマイカ等のケイ酸塩；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。充填剤の配合量は、ゴム基材とダイヤモンド状炭素膜との密着性を考慮して、ゴム100重量部当たり通常1～60重量部程度、好ましくは5～30重量部程度である。

【0022】ゴム基材には、必要に応じて充填剤以外の添加剤を更に配合してもよく、かかる添加剤としては、滑剤、可塑剤等が挙げられる。滑剤としては、ステアリン酸等が挙げられ、可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート等が挙げられる。また、ゴムを架橋ゴムとする場合、架橋剤以外に架橋助剤を配合することもできる。

【0023】ゴム基材は、ゴム（未架橋ゴム）と、必要に応じて配合する添加剤（架橋剤や架橋剤以外の他の添加剤）等を、例えば、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練した後、射出成形機、圧縮成形機、押出成形機等を用いて所望のシール材の形状に成形して得ることができる。ゴムを架橋（加硫）する場合、ゴムの成形中および成形後のいずれで行ってもよい。ゴムの架橋（加硫）条件は特に限定はされないが、比較的短時間の一次加硫（予備加硫）を行った後、該一次加硫の加熱温度と同温またはそれよりも高温で比較的長時間の二次加硫を行う態様が好ましい。

【0024】本発明のシール材は、ゴム基材を各種形状に成形することで、各種用途のシール材に使用できる。すなわち、Oリング、Dリング、Xリング、Uパッキン、Vパッキン等の運動用シール（パッキン）、ゴムガスケット等の固定用シールとして使用することができる。これらのうちでも、Oリングの場合に本発明の効果は最も顕著である。

【0025】

【実施例】（実施例1）フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体100重量部に、カーボンブラック5重量部、ジクミルパーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫（165°C×15分）と二次加硫（200°C×4時間）を行って、W=3.53mm、ID=24.99mmのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0026】（実施例2）四フッ化エチレン-パーカーフルオロビニルエーテル共重合体100重量部に、カーボンブラック5重量部、ジクミルパーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫（165°C×15分）と二次加硫（200°C×4時間）を行って、W=3.53mm、ID=24.99mmのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0027】（実施例3）フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体100重量部に、カーボンブラック2重量部、ジクミルパーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫（165°C×15分）と二次加硫（200°C×4時間）を行って、W=3.53mm、ID=24.99mmのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0028】（実施例4）パーカーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体100重量部に、シリカ40重量部、ジクミルパーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫（165°C×15分）と二次加硫（200°C×4時間）を行って、W=3.53mm、ID=24.99mmのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0029】（比較例1）フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体100重量部に、シリカ40重量部、ジクミルパーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫（165°C×15分）と二次加硫（200°C×4時間）を行って、W=3.53mm、ID=24.99mm

mのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0030】(比較例2) フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体100重量部にジクミルバーオキサイド2重量部を配合し、一次加硫(165°C×15分)と二次加硫(200°C×4時間)を行って、W=3.53mm、ID=24.99mmのOリング状の成形体を作製した。該ゴム基材の表面粗さは0.1μmRaであった。次に、該ゴム基材の表面に特開平10-53870号公報に記載された方法に従ってプラズマCVD法で平均厚み1μmのダイヤモンド状炭素膜を形成し、Oリングを完成させた。

【0031】以上作製したOリングをアセトン中に室温

で7日間放置し、取り出した後のシール性を以下の方法で評価した。

【0032】Oリングを、2枚の板(材質:SUS 304、サイズ:縦5cm×横5cm×厚み1cm)の間に圧縮率25%で挟み、かかる圧縮状態のまま板と共に水中に24時間放置し、板とOリングで区画された空間に水が浸入するかを観察してシール性を評価した。その結果、実施例1~4のOリングはいずれも空間への水の浸入がなかったのに対し、比較例1、2のOリングは空間に水が浸入していた。

【0033】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明のシール材は、有機酸、ケトン、エステル、アミン等の薬品に対しても優れた耐性を示し、これらが存在する環境下で使用されても、良好なシール性が持続される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
F 16 J 15/10

識別記号

// C 23 C 16/27
C 08 L 27:18

(72)発明者 木挽 一彦
和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内
(72)発明者 川島 誠五
和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内
(72)発明者 福島 康文
和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

F I
F 16 J 15/10

マークコード(参考)
Y
G

C 23 C 16/27
C 08 L 27:18

(72)発明者 辻本 順一
大阪府大阪市北区天溝橋1丁目8番30号
O A P タワー 三菱電線工業株式会社関西
支社内
F ターム(参考) 3J040 EA16 FA05 FA07 HA15 HA30
4F006 AA18 AB72 BA16 CA08 DA01
4F100 AA37 AA37B AK18A AN02A
BA02 BA07 CA23A EH66
GB90 JB01 JB12A JK12A
JM02B YY00A
4H017 AA03 AA29 AA31 AB12 AC14
AC16 AD03 AE02 AE05
4K030 AA09 AA16 AA17 BA28 CA01
DA02 FA01 LA11